

На протяжении многих лет в авангарде реализации и развития выщелачивания аммиаком для извлечения меди их сульфидных, окисленных руд, хвостов, а также кобальта находилась компания Alexander mining, которая имеет заводы в Демократической Республике Конго и Австралии, работающих по технологии под названием AmmLeach. Основными преимуществами данной технологии, по мнению Alexander mining, являются: возможность выщелачивания в атмосферных условиях, низкий расход реагентов при переработке кислотоёмкого сырья, возможность использования стандартного оборудования, высокая селективность, а также низкое влияние на окружающую среду.

УДК 661.183 : 544.726

## ИССЛЕДОВАНИЯ СОРБЦИИ НИКЕЛЯ НА ИОНООБМЕННОЙ СМОЛЕ LEWATIT MONOPLUS TP 207

*В.Р. Курдюмов<sup>1</sup>, Г.И. Мальцев<sup>1</sup>, К.Л. Тимофеев<sup>2</sup>*

(<sup>1</sup> АО «Уралэлектромедь», г. Верхняя Пышма, Россия, e-mail: [kvr@elem.ru](mailto:kvr@elem.ru);

<sup>2</sup> НЧОУ ВО «Технический университет УГМК», г. Верхняя Пышма, Россия)

Известно, что ионит Lewatit MonoPlus TP 207 обладает высокой селективностью по отношению к тяжелым металлам в слабокислых, нейтральных и в слабощелочных растворах. При этом катионы металлов извлекаются смолой в следующем порядке:  $\text{Cu} > \text{V} > \text{U} > \text{Pb} > \text{Ni} > \text{Zn} > \text{Cd} > \text{Fe (II)} > \text{Be} > \text{Mn} > \text{Ca} > \text{Mg} > \text{Sr} > \text{Ba} > \text{Na}$ . Процессы сорбции цветных металлов на ионите Lewatit TP 207 изучены достаточно подробно, в особенности для меди и цинка. Однако литературных данных по извлечению никеля крайне мало, поэтому важно заполнить существующий «пробел» для составления более детальной картины в ряду  $\text{Cu} - \text{Zn} - \text{Ni}$ .

Процесс сорбции никеля из модельного раствора ( $C_{\text{исх}} = 170 \text{ мг/дм}^3$ ) на ионите Lewatit TP 207 ( $\text{H}^+$ -форма) в статистических условиях протекает в соответствии с типичной изотермой сорбции (рис. 1б), на которой можно выделить области применимости уравнений: Генри (I); Фрейндлиха и Ленгмюра (II); Брунауэра-Эмметта-Теллера (III).

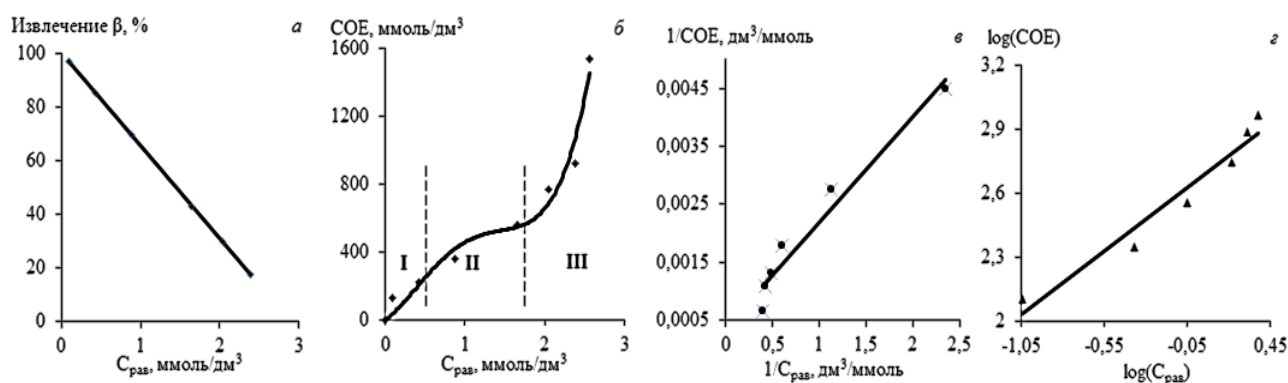


Рис. 1. Зависимости показателей извлечения (а) и статической обменной емкости (COE) (б–г) от равновесной концентрации никеля при сорбции на Lewatit TP 207

По мере заполнения монослоя сорбатом при  $C_{рав} \leq 1,652$  ммоль/дм<sup>3</sup> коэффициент распределения  $K_{рас}$  снижается с 521,8 до 338,9, а при формировании полислоев ( $C_{рав} = 1,652–2,555$  ммоль/дм<sup>3</sup>) значения  $K_{рас}$  возрастают до ~600 (табл. 1). Величина степени извлечения никеля из раствора ( $\beta$ , %) обратно пропорциональна остаточной равновесной концентрации металла и описывается уравнением:  $\beta = -34,53C_{рав} + 100$  (рис. 1а). При графическом решении изотермы сорбции никеля из растворов (рис. 1в,г) определены: константа Ленгмюра  $Q_s = 2618$  ммоль/дм<sup>3</sup>; показатель, характеризующий «средство» ионита к извлекаемому элементу  $K_{ads} = 0,210$  дм<sup>3</sup>/ммоль<sup>3</sup>; постоянные  $K_s = 453,52$  и  $n = 0,598$ ; константы распределения  $K_{рас}$  (табл. 1). Изотерма удовлетворительно описывается уравнениями Ленгмюра и Фрейндлиха, о чем свидетельствуют значения коэффициента детерминации  $R^2$ : от 0,95 до 0,96.

Таблица 1

Результаты эксперимента по извлечению никеля при различных Ж:Т

Ж:Т	$C_{рав}$ , ммоль/дм <sup>3</sup>	$\beta$ , %	$COE$ , ммоль/дм <sup>3</sup>	$K_{рас} = COE/C_{рав}$
5000	2,555	11,76	1532,7	599,9
2000	2,385	17,65	919,8	385,7
1000	2,044	29,41	766,8	375,1
500	1,652	42,94	559,8	338,9
200	0,886	69,41	361,8	408,4
100	0,426	85,29	222,3	521,8
50	0,090	96,88	126,0	

В табл. 2 и на рис. 2 представлены количественные характеристики сорбции никеля в зависимости от продолжительности контакта со смолой (при Ж:Т=200) и температуры.

Таблица 2

Извлечение никеля при различных продолжительности процесса и температуре

$\tau$ , с	$T = 305//328, K$			
	$C_{рав}$ , ммоль/дм <sup>3</sup>	$\beta$ , %	$COE$ , ммоль/дм <sup>3</sup>	$K_{рас} = Q_{рав}/C_{рав}$
120	2,555//1,874	11,76//35,29	61,2//183,6	23,95//97,97
300	2,214//1,277	23,53//55,88	122,4//291,6	55,28//228,35
600	2,044//1,073	29,41//62,94	153,0//328,5	74,85//306,15
1200	1,533//1,022	47,06//64,71	245,7//337,5	160,27//330,23
2700	1,363//0,681	52,94//76,47	276,3//398,7	202,71//585,46
5400	1,192//0,681	58,82//76,47	306,9//398,7	257,47//585,46
21600	1,022// –	64,71//–	337,5//–	330,23// –

При увеличении продолжительности взаимодействия ( $\tau=120\text{--}21600$  с) и температуры раствора ( $T=305\text{--}328$  К) возрастают степень извлечения ( $\beta=11,76\text{--}64,71/35,29\text{--}76,47$  %) и коэффициент распределения ( $K_{рас}=23,95\text{--}330,23/97,97\text{--}585,46$ ). Зависимость COE от продолжительности сорбции никеля при температурах 305 и 328 К описывается уравнениями:  $COE_{305}=56,55\ln(\tau)-192,87$  (при  $R^2=0,94$ ) и  $COE_{328}=64,37\ln(\tau)-101,45$  (при  $R^2=0,94$ ) соответственно. Интегральные кинетические кривые сорбции представлены на рис. 2б, где  $F=\alpha_\tau/\alpha_\infty$  – относительная степень сорбции, равная отношению концентрации сорбтива в момент времени  $\tau$  и при достижении равновесия. Полученные зависимости свидетельствуют о том, что повышение температуры увеличивает скорость сорбции никеля. Продолжительность установления равновесных концентраций никеля в растворе и в фазе смолы ( $\alpha_\infty$ ) снижалась с 10–15 час до 45–60 мин при температурах 305 К и 328 К, соответственно.

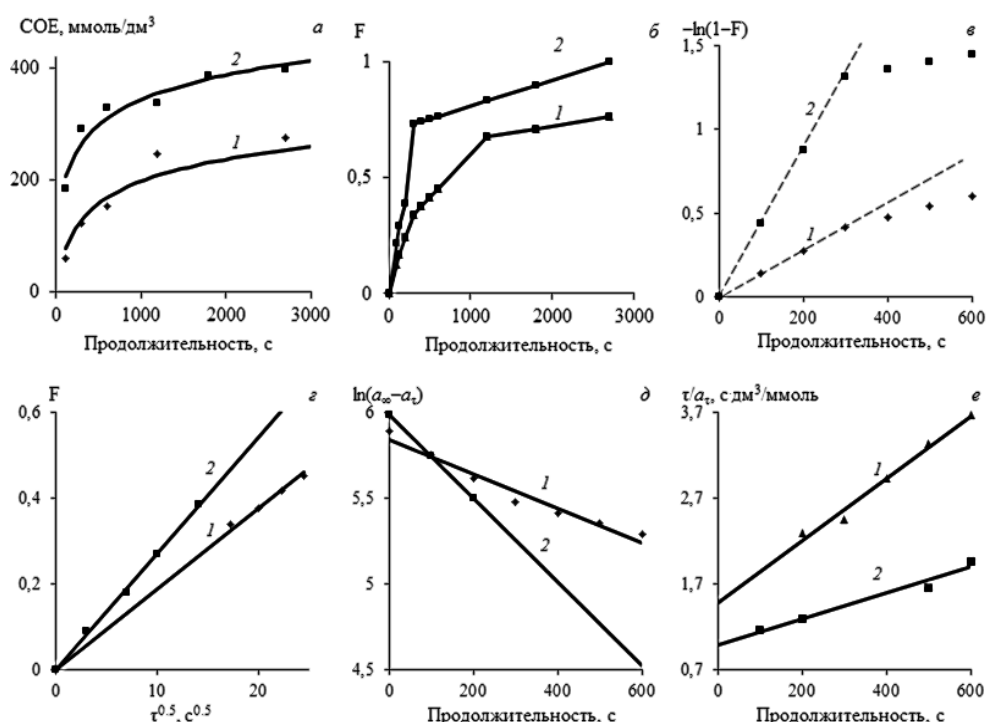


Рис. 2. Зависимости «COE– $\tau$ » (а), «F– $\tau$ » (б), « $-\ln(1-F)$ – $\tau$ » (в), « $F - \tau^{0.5}$ » (г), « $\ln(\alpha_\infty - \alpha_\tau)$ – $\tau$ » (д), « $\tau/\alpha_\tau - \tau$ » (е) для сорбции никеля на Lewatit TP 207 при температурах 305 К (1) и 328 К (2)

Полученные экспериментальные данные обрабатывали с использованием уравнений, учитывающих влияние внешней (пленочной), внутренней (гелевой) диффузии и стадии химической реакции для выявления лимитирующей стадии, определяющей скорость процесса.

Кривые зависимости  $-\ln(1-F) = f(\tau)$ , характеризующей внешне диффузионные процессы при разной температуре, представлены на рис. 2в. В начальный период, при малых значениях F, зависимости линейны, но с увеличением F на них появляются изломы, что свидетельствует об увеличении влияния внутри диффузионного массопереноса в сорбционный процесс при некоторой степени заполнения смолы. Доказательством того, что стадией, лимитирующей

сорбцию является внутренняя диффузия, служит наблюдение прямолинейной зависимости в координатах « $F-\tau^{0.5}$ », спустя некоторое время после начала процесса (рис. 2г).

Расчетами определены коэффициенты гелевой диффузии ионов никеля при температурах 305 и 328 К:  $D_{e(305)}=2,67 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$  и  $D_{e(328)}=7,66 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$  соответственно. Значения коэффициентов скорости внутренней диффузии при данных температурах оказались равными  $k_{e(305)}=6,68 \text{ ммоль/дм}^3 \cdot \text{с}^{0.5}$  и  $k_{e(328)}=12,45 \text{ ммоль/дм}^3 \cdot \text{с}^{0.5}$ . Также установлены значения констант скорости внутренней диффузии при температурах 305 и 328 К:  $B_{305}=2,93 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  и  $B_{328}=8,39 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  соответственно. Установленные значения констант скорости внешней диффузии при данных температурах равны  $Y_{305}=1,00 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  и  $Y_{328}=2,41 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ . Согласно полученным данным константы скорости внешней диффузии в ~3,5 раза превосходят константы скорости внутренней диффузии. Значения коэффициентов  $D_e$  и  $k_e$ , наряду с константами  $Y$  и  $B$ , увеличиваются с ростом температуры от 305 до 328 К в 2-3 раза.

Для выявления вклада стадии химического взаимодействия в процесс сорбции кинетические кривые обработали моделями псевдопервого, и псевдовторого порядков. Кинетические уравнения моделей представлены зависимостями: обратно пропорциональной « $\ln(a_\infty - a_\tau) - \tau$ » (рис. 2д), прямо пропорциональной « $\tau/a_\tau - \tau$ » (рис. 2е) соответственно.

Определены коэффициенты детерминации моделей псевдопервого и псевдовторого порядков при температуре 305 К:  $k_{1(305)}=1,00 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  (при  $R^2=0,96$ ) и  $k_{2(305)}=1,86 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  (при  $R^2=0,98$ ) соответственно. Коэффициенты детерминации при температуре 328 К равны:  $k_{1(328)}=2,44 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  (при  $R^2=0,99$ ) и  $k_{2(328)}=2,53 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  (при  $R^2=0,97$ ). Согласно полученным данным кинетические уравнения моделей псевдопервого и псевдовторого порядков достаточно удовлетворительно описывают экспериментальные данные ( $R^2 > 0,96$ ), а разница между коэффициентами детерминации для зависимостей « $\ln(a_\infty - a_\tau) - \tau$ » и « $\tau/a_\tau - \tau$ » невелика.

Уравнение модели псевдопервого порядка вида  $\ln(a_\infty - a_\tau) = \ln(a_\infty) - k^1 \tau$  идентично уравнению для пленочной диффузии вида  $\ln(1-F) = -Y\tau$ . Однако при диффузии в пленке скорость процесса зависит от размера частиц сорбента и толщины пленки, и не зависит от концентрации ионов и температуры. Модель псевдовторого порядка свидетельствует о том, что реакции между ионами никеля и функциональными группами Lewatit TP 207, а также между собой все же вносят вклад в общую скорость процесса.

В рамках исследований из зависимости  $\ln(k^i) = f(T^{-1})$  определены кажущиеся энергии активации сорбционного процесса для моделей псевдопервого и псевдовторого порядков:  $\Delta E^1 = 32,24 \text{ кДж/ммоль}$  (при  $R^2=0,98$ );  $\Delta E^2 = 11,01 \text{ кДж/ммоль}$  (при  $R^2=0,99$ ) соответственно.

Исходя из полученных значений ( $\Delta E^i < 50$  кДж/моль) следует, что именно диффузионные процессы лимитируют скорость сорбции, а не процессы химического взаимодействия.

Согласно теории активированного комплекса (ТАК) с помощью уравнений Аррениуса и Вант-Гоффа были рассчитаны термодинамические характеристики процесса активации. Уравнение активации имеет вид:  $\ln(k^\# / T) = -3545T^{-1} - 0,98$  (где  $k^\#$  – константа скорости реакции в ТАК). Из него графически была определена энергия активации  $\Delta E^\# = 29,47$  кДж/моль. Дальнейшими расчетами установлены: энтропия активации  $\Delta S^\# = 154,57$  Дж/моль·К; энтальпия активации  $\Delta H^\# = 26,93$  кДж/моль; энергия Гиббса ( $-\Delta G^\#$ ) = 26,93 кДж/моль.

При сорбции ионов никеля на смоле Lewatit TP 207 выявлено невысокое значение энергии активации ( $E_a < 30$  кДж/моль), типичное для диффузионных механизмов. Положительное значение изменения энтальпии активации  $\Delta H^\#$  свидетельствует об эндотермическом характере сорбции, а положительная величина изменения энтропии активации  $\Delta S^\#$  – о разрушении гидратных оболочек ионов никеля. Изменение энергии активации Гиббса ( $-\Delta G^\#$ ) составляет  $\sim 20$  кДж/моль и не связано с различием констант скорости процесса сорбции для моделей псевдопервого и псевдовторого порядков.

УДК 669.2

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВОССТАНОВИТЕЛЬНО-СУЛЬФИДИРУЮЩЕГО ОБЕДНЕНИЯ МЕДЕПЛАВИЛЬНЫХ ШЛАКОВ, СОДЕРЖАЩИХ ЦИНК**

*В.И. Каряев<sup>1</sup>, А.А. Комков, А.В. Кузнецов, И.П. Плотников*

(<sup>1</sup> НИТУ «МИСиС», г. Москва, Россия, [vlkaryayev@gmail.com](mailto:vlkaryayev@gmail.com))

Одной из важнейших задач современного металлургического производства является повышение комплексности использования сырья за счет повышения извлечения основных и сопутствующих ценных компонентов.

В пирометаллургии медного сульфидного сырья широкое использование автогенных процессов с производством богатых штейнов привело к резкому росту содержания в шлаках меди и необходимости, по этой причине, дополнительной обеднительной обработки шлаков, что в большинстве случаев позволяет обеспечить достаточно высокое суммарное извлечение меди в целевой продукт. В то же время, извлечению сопутствующих элементов не всегда уделяется должное внимание. Например, одним из частых сопутствующих элементов в медных сульфидных концентратах является цинк, содержание которого в медеплавильных шлаках нередко достигает 4-5 %. Учитывая объемы получающихся шлаков, общее количество цинка в шлаках среднего по производительности завода может достигать десятков тыс. т в год. В настоящее время, практически весь этот цинк теряется со шлаками,